

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-48900

⑫ Int. Cl. 4	識別記号	厅内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)2月23日
C 14 C 3/22		7365-4F	
C 08 F 2/24	MBP	7224-4J	
8/44	MHU	7167-4J *	

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全15頁)

⑭ 発明の名称 アクリレート樹剤、その製法及び浸酸法及び鞣製法

⑮ 特願 昭63-184764

⑯ 出願 昭63(1988)7月26日

優先権主張 ⑰ 1987年7月27日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P 3724807.3

㉑ 発明者 ユルゲン・クリストナ	ドイツ連邦共和国ビッケンバッハ・バーンホーフシュトラーセ 42
㉒ 発明者 エルнст・ブライデル	ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・アルハイルゲン・グリンルメンスハウゼンシュトラーセ 3
㉓ 出願人 レーム・ゲゼルジャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング	ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・キルシエンアレー 17-21
㉔ 代理人 弁理士 矢野 敏雄	外1名

最終頁に続く

明細書

1 発明の名称

アクリレート樹剤、その製法及び浸酸法及び鞣製法

2 特許請求の範囲

1. 樹剤が有機結合中のテオ基少なくとも1個を有する成分少なくとも1種を含有することを特徴とする、鞣作用を有するアクリレート重合体を含有するアクリレート樹剤。

2. 鞣製作用物質として、式I:



[式中 R₁ は水素、メチル又は基 OH₂COOR₂ (式中 R₂ は水素又は炭素原子1~18個を有するアルキル基を表す) を表し、Q は基 -COOM (式中 M は水素-、アルカリ-、アンモニウム-、アルカリ土類金属-又はクロム陽イオンを表す) シアノ基、CONR₃R₄ 基 (式中 R₃ 及び R₄ は相互に無拘束に水素又は炭素

原子1~6個を有するアルキル基を表すか又はその他の窒素-、酸素-又は硫黄原子を含んで複素環を生成する) を表す] の反復単位を有する重合体 P を含有することを特徴とする請求項1に記載のアクリレート樹剤。

3. 重合体 P 中の式Iの反復単位が自体同じであるか又は異なるものであることを特徴とする、請求項2に記載のアクリレート樹剤。

4. 式Iの反復単位が重量体の100~X重量% (Xはテオ含有成分の百分率含量である) であることを特徴とする、請求項2及び3のいずれか1項に記載のアクリレート樹剤。

5. 式Iの反復単位が重合体 P の10~95重量%、有効には40~80重量%であることを特徴とする、請求項2及び3のいずれか1項に記載のアクリレート樹剤。

6. 重合体 P が200~30000の範囲の平均分子量を有することを特徴とする請求項1から5までのいずれか1項記載のアクリレート樹剤。

7. 聚合体アがクロムを添加した重合体錯化合物であることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載のアクリレート鞣剤。
8. 聚合体ア中のクロムと単位の添加比が1:0.2~1:1.50であることを特徴とする、請求項7によるアクリレート鞣剤。
9. 聚合体アが、0~(100-X)重量%
(その際Xはテオ含有成分の百分率含量を表す)まで式IA:



[式中 R'_1 は水素又はメチルを表し、 R' は水素、アルカリ金属陽イオン、アンモニウム陽イオン又は持分に応じた原子価のクロム陽イオンを表す]の单量体から成ることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤。

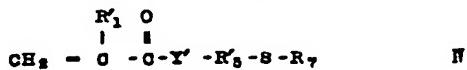
10. 聚合体アの酸価が100~800の範囲であることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤。

▼ :



[式中 R_7 は炭素原子2~24個、特に2~18個、更に特に2~12個を有する、分枝していてもよく、環状であつてもよいアルキル基を表し、その際アルキル基はヒドロキシ置換されていてもよく(式VAの化合物)又は基-(CH₂)_n-NR'_3R'_4 (式中 R'_3 及び R'_4 は R_3 及び R_4 と同じものを表し、nは2~6を表わす)を表す(式VBの化合物)か又は基-R_8-OOOR_9 [式中 R_8 は分枝していてもよく、その他のOOOR_9 基で置換されていてもよい炭素原子数2~6のアルキレン基を表し、その際-SH は第一、第二又は第三炭素原子と結合していてよく、R_9 は水素又は炭素原子1~6個を有するアルキル基を表す(式VOの化合物)]のメルカプト化合物少なくとも1種類が存在していることを特徴とする、請求項1~6及び9~11項に記載のアクリレート鞣剤の製法。

11. アクリレート鞣剤中の有機結合の硫黄の含量が少なくとも5重量%~40重量%までであることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤。
12. コモノマーとして、式IV:



[式中、 R'_1 は水素又はメチル、 Y' は酸素又は基-NR_4 (式中 R_4 は水素又は炭素原子1~18個を有するアルキル基を表す)を表し、 R'_3 は炭素原子1~18個、有利には2~6個を有する分枝していてもよいアルキレン基を表し、 R_7 は炭素原子1~18個を有するアルキル基を表す]の化合物を重合体ア中の单量体の合計に対して2~20重量%の含量で使用することを特徴とする、請求項1~6項及び9~11項のいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤の製法。

13. 重合体アを生成する重合で、单量体の合計に対して少なくとも5~60重量%までの式

14. 水性のアクリレート鞣剤を含有する処理液に式Vのメルカプト化合物少なくとも7~40重量%を添加することを特徴とする、請求項1~6及び9~11及び13項のいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤の製法。
15. 請求項1~4に記載のアクリレート鞣剤を浸漬に使用することを特徴とする浸漬法。
16. 請求項1~14までのいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤を使用することを特徴とする、主鞣剤法。
17. 請求項1~14までのいずれか1項に記載のアクリレート鞣剤を使用することを特徴とする後鞣製法。
18. 重合体ア中のクロムと単位Qの添加比が1:0.1~1:1.00であることを特徴とする請求項7、8、15及び16のいずれかに記載のアクリレート鞣剤を使用する鞣製法。
19. 重合体ア中のクロムと単位Qの添加比が1:0.3~1:5.0であることを特徴とする請求項7、8及び17のいずれか1項に記載の

アクリレート鞣剤を使用する鞣製法。

3 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、皮革製造で、特に浸漬、クロム鞣製及び後鞣製で使用するためのクロムポリアクリレートに関する。

【従来の技術】

全体の皮革製造でクロム鞣が現在約80%を占めている。しかしクロム化合物は費用の面からも環境上の観点からも全く問題がないとは言えない。従つて業界は方法の改善、特にクロム消費に関する改善にかなり多大な努力を費やしている。

主として強力にマスキングされた (maskiert) クロム鞣剤が使用される [ウルマンズ・エンサイクロペディア・オブ・インダストリアル・ケミストリー (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry) 第5版、A7巻、81~83頁、VCH; ダルムシニタット (Darmstadt) 1986; ピリオデーターク・デス・レーデルス

廃水中のクロム含量を減少させるその他の処理方法は再循環である [J.B. バーンズ (Burns) その他著 J.Soc.Leather Technol.Chem. 60巻、106 (1976); H.W. アーノルディ (Arnoldi) その他著、同書、60巻、106 (1976) 参照]。この場合に浸漬として又は鞣処理液と一緒に鞣処理液を直接再使用することも提案されている。この方法を使用することによつて、鞣必要量を約20%減らすことができる。しばしば再循環法の他にクロム沈殿も行なわれる [H. ヘルフエルド、ダス レーデル (Das Leder) 25巻、134頁 (1981); J.M. コンスタンチン (Constantin) その他、ダス レーデル 31巻、52頁 (1980) 参照]。その際クロムをアルカリを用いて沈殿させ、再溶解後に再び使用する。

特許文献には、浸漬及び鞣製でポリアクリル / メタクリル酸の使用が記載されており、この場合に改良されたクロム消費が観察される。鞣剤として特にクロム鞣剤におけるポリ(メタ)

(Bibliothek des Leders)、H. ヘルフエルド (Herfeld)、第3巻、ゲルブミツタル、ゲルブリンク・ウント ナッハゲルブリンク (Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung)、67~88頁、クムシュラーグフエルラーク (Umschlag-Verlag)、フランクフルト 1984 参照]。

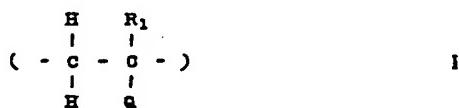
マスキング剤としては有利にはモノ-及びジカルボン酸を用いる。この種のクロム筋納法では酸化クロム含分は、常用の方法の場合に(生皮に対して) 1.9~2.5重量%であるのに対して、 Cr_2O_3 0.8~1.3重量%である。低い酸化クロム供給にも拘らず、ウエクト ブルー (Wet Blue) 中の酸化クロム含量は乾燥重量に対して4~5重量%である。鞣処理液の鞣処理液(約20%)中の Cr_2O_3 含量は0.3~1.5g/lである。高消費 (hoch-auszehrend) 法を用いて製造される完成革は一般により高度の *firm grain* 埋充性及び硬質面性 (Festnarbigkeit) を生じ、又均一な染色も生じる。

アクリル酸の適性も多々記載されている [フランス特許 (FR-A) 第1 415 763号、第1 549 717号明細書、西ドイツ特許 (DE-A) 第19 30 225号、第27 55 087号明細書、米国特許 (US-A) 第3 997 486号明細書、欧州特許 (EP-A) 第118 213号明細書、コジレバ (Kosyreva) その他著、ケミカル・アブストラクト (Chemical Abstracts) 89巻、131 0794; ラルキナ (Larkina) その他著、ケミカル・アブストラクト 79巻、6807 参照]。西ドイツ特許 (DE-A) 第27 55 087号明細書には、場合により付加的にジカルボン酸、乳化剤及び酸結合剤を混合した Cr(II) 塩の存在で鞣作用物質を用いて生皮又は革を鞣製する及び/又は後鞣製するための方法が記載されているが、その際、鞣作用物質としてカルボキシル基含有単量体の塩結合及び/又は直結合物を使用している。有利には単量体は分子量約170~30000を有する。西ドイツ特許 (DE-C) 第34 06 912

号明細書には、鉱物鞣製、特にクロム鞣製した革の後鞣製法が記載されているが、その際革をカルボキシル基を含有する、クロムを添加した有機重合体錯化合物の水溶液を用いて処理する。西方の文献で、特にアクリル酸及び／又はメタクリル酸から成る酸性の重合体又は共重合体の使用が推奨されている。更に英國特許(GB-A)第2 068 999号明細書には、皮を多価塩の塩、例えばクロム塩及びカルボキシル基を含有するか又はヒドロキシ基を含有する重合体又はオリゴマーを用いる皮の処理を行なう皮安定性を改良する方法が推奨されている。その際重合体の分子量は有利には500以上である。

チエコスロヴアキア特許(OSSR-A)第208566号明細書には、中性化合物(エステル、エーテル)から加水分解によつて得られたポリープテン骨格を有するオリゴマーー・ポリマーの酸を基礎とする合成鞣剤が記載されている。加水分解の間又はその後に反応混合物にクロム塩を添加することができる。150~2500の分子量

特に満たすことが判明した。[IUPAC推奨・ナメンクラチャー・オブ・オーガニック・ケミストリー(Nomenclature of Organic Chemistry)・バターワーズ(Butterworths)、1969、211頁により、名称テオは-S-基を表す]。作用物質として本発明によるアクリレート鞣剤は、一般式Ⅰ：



[式中、R₁は水素、メチル又は基-CH₂COOR₂(式中R₂は水素又は炭素原子1~18を有するアルキル基を表す)を表し、Qは基-COOM、シアノ基、-CONR₃R₄-基を表し、その際R₃及びR₄は相互に無関係に水素又は炭素原子1~6個を有するアルキル基を表すか又はその他の窒素原子、硫素原子又は硫黄原子と含んで(有利には飽和の)複素環を形成し、Mは水素、アルカリ金属-、アンモニウム-又はアルカリ土類金属-又はクロム陽イオンを表す]の反復単位

範囲が浸透力に関して特に有利であると記載されている。特に後鞣製に使用されるアクリレート乳濁液から特に出発する。

西ドイツ特許(DE-A)第311496号明細書では後鞣製で陽イオン基を有するポリアクリルアミド又はポリメタクリルアミドの共重合体が推奨されている。

[発明が解決しようとする課題]

前記のように現在の全銀点にできる限り応じ、しかも使用されるクロムを最大限利用する鞣革を可能にするクロム鞣製法が求められている。特に得られる革の最も染色性が重視される。常用の方法では残処理液の酸化クロム含量(20%の処理液に対する)は一般に6~8.8%である。ウエント・ブルー中のCr₂O₃含量は一般に同様に4~4.5質量%である。

[課題を解決するための手段]

アクリレート鞣剤が有機結合のテオ基少なくとも1個を有する成分少なくとも1種類を含有する場合に、特にクロム鞣製で当業者の要求を

を有する規則的な重合体Pを含有し、その際、有機結合中のテオ基少なくとも1個を有する成分は、Qが式Ⅰの反復単位で同一又は異なるものであつて良く、重合体P中の式Ⅰの反復単位分が常に少なくともその水溶性(20℃での)を保証するように十分大きいような割合の、重合体Pの成分であるのが有利である。

有機結合中のテオ基少なくとも1個を有する成分のアクリレート鞣剤の本発明により所望の含量は、次の方法又はその組合せにより得ることができる：

方法a)：

式Vのメルカプト化合物少なくとも5、有利には少なくとも10、特に少なくとも15質量%及び60質量%まで(単量体合計に対して)の存在にかけた重合による重合体Pの製造及び／又は、

方法b)：

重合体Pが成分として式VIの単量体から成る共重合体であること及び／又は

方法。) :

使用される処理水溶液中のアクリレート様剤が有機結合確實少なくとも7、有利には少なくとも10、特に少なくとも15重量%及び40重量%までを(例えば式Vのメルカプト化合物の成分として)含有すること。

重合体P

有利には式Iの反復単位は重合体Pの(100-X)重量%であり、その際Xは有機結合中のチオ基少なくとも1個を有する成分の百分率含量である。

特に式Iの反復単位は重合体Pの10~95重量%、特に60~80重量%である。

重合体Pは一般に200~30000、特に200~15000、更に特に200~1500の範囲の平均分子量を有する(平均分子量の測定はゲル通過クロマトグラフイーによる)。

有利には本発明により使用されるアクリレート様剤はクロムを添加した重合体鉻化合物であ

[式中、R₁は水素又はメチルを表し、Mは水素又はアルカリ陰イオン例えはナトリウム、カリウム、アンモニウム・又はクロム陽イオン(価数に応じた分)を表す]の単量体から成るが、その際Xは有利には5~60重量%、特に10~40重量%、特に20~40重量%である。更に重合体Pは、式I B:



[式中R₁は前記のものを表す]の単量体から0~50重量%、有利には0.5~30重量%、特に5~20重量%まで成るか及び/又は式I C:



[式中R₁、R₅及びR₄は前記のものを表す]の単量体から0~50重量%、有利には5~20重量%まで成るか及び/又は式I:



る。特にクロムを添加した重合体鉻化合物は、重合体Pから誘導したようなものである。

一般に重合体P中のクロムと単位Q(式I参照)の添加比は1:0.2~1:150が有利であるといえる。浸漬及び主導型でクロムを添加した重合体鉻化合物を使用する際に、クロムと単位Qの(数量的)比は有利には1:0.3~1:100、特に1:0.4~1:3の範囲である。

後述における特に有利な使用では、クロムと単位Qの比は一般に同様に1:0.3~1:100、有利には1:0.3~1:50、特に1:0.2~1:2.5の範囲である。

既じて、多陰イオン特性を有する重合体Pが特に有利である。

本発明により使用される重合体Pは、従つて有利には、0~(100-X)重量%までの式I A:

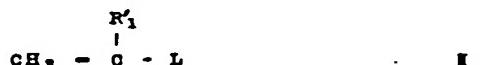


[式中R₁は前記のものを表し、Mは酸素又は基-NR₄を表し、R₅は場合により分枝した炭素原子1~8個、有利には2~6個を有するアルキレン基を表し、ZはOH基又は基-NR'₃R'₄(式中、R'₃及びR'₄はR₅及びR₄と同じものを表す)又は基-CN又は基-SO₃M'又は基



表し、qは0又は1を表し及びM'は前記のものを表す]の単量体から成つてよい。

本発明により使用される重合体P中の式Iの単量体の含量は、一般に0~60重量%、有利には2~40重量%、特に10~30重量%の範囲である。二重的な量、すなわち0~20重量%、特に0.5~1.5重量%、更に特に1~1.2重量%の範囲で本発明により使用される重合体Pは、なお一般式I:



[式中 R₁ は前記のものを表し、R₂ は基 -OOR₃、

又は -OC-R₃ 又は基 -OR₃ (式中、R₃ は炭素原子 1~20 個、有利には 1~12 個、特に 1~4 個を有するアルキル基又はヒドロキシアルキル基、炭素原子 5~6 個を有するシクロアルキル基を表す) を表すか又は R₂ は結合により炭素原子 1~2 個を有するアルキル基 1 個又は 2 個で置換されたフェニル基を表す] の非親水性单量体から成つていてよい。

式 I の单量体は一般に値かしかか又は全く水溶性ではない。

例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ヒドロキシエチルアクリレートが挙げられる。最後に重合体 A は 0~30 重量%、有利には 2~20 重量%、分子中にテオ基を有する式 II:



[式中 R₁、Y 及び R'₂ は前記のものを表し、R₂ は炭素原子 1~6 個を有するアルキル基を表す]

例えば式中 R₂ が前記のものを表し、Z が -SO₃H を表すもの、例えば β-スルホエチル(メタ)アクリレート、β-スルホエチル(メタ)アクリルアミド、N-アクリロイル-2-アミノ-2-メチルプロパン-スルホン酸、2-アクリルアミド-ドデカンスルホン酸及び同族体のメタクリルアミノ化合物が有利である。

更に Z が -ON を表す化合物としては、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、2-シアノ-1-メチルエチルアクリレート及び 2-シアノ-1-メチルエチルメタクリレート、N-2-シアノエチルアクリルアミド及び N-2-シアノエチルメタクリルアミドが挙げられる。

Z が -OH を表す单量体の代表例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及び 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリル

の单量体から成つていてよい。

例えば、2-エチルメルカプトエチルアクリレート及び 2-エチルメルカプトエチルメタクリレート、2-イソプロピルメルカプトエチルメタクリレートが挙げられる。

式 I A の代表例としては、アクリル-及びメタクリル酸又はそれから誘導される塩、例えばアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、特にナトリウム塩又はカリウム塩が挙げられる。すなわち例えばアクリル酸 90 重量% 及びアクリル酸エチル 10 重量% から成る重合体 A が挙げられる。

式 I B の单量体の代表例としては、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが挙げられる。

式 I C の代表例としては、アクリルアミド及びメタクリルアミド及び N-アルキル置換されたアミド(すなわち第一アミン H₂NR₂ の誘導体)が挙げられる。更に式 I D の代表例は、式中 R₂ が基 (CH₂)₂、-(CH₂)₃-、-CH₂-OH(CH₂)-CH₂- 又は -CH₂-O(CH₂)₂-CH₂- を表すものである。

アミド、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシプロピルメタクリレート及び 4-ヒドロキシプロピルアクリレートが挙げられる。

重合体 A の单量体成分 I A、I B、I C、I 及び II は、各々合せて 100 重量% になる。鞣作用物質又は鞣製助剤として使用するために、生じる重合体 A は(a)それ自体が水溶性であるか又は(b)調整可能な加水分解により水溶性の誘導体に変えることができる。

一般に重合体 A は、クロム鞣剤の前に 1~80 重量%、有利には 5~60 重量%、特に有利には 10~40 重量% の量で水浴液 PL で前以つて挿入される。有利には重合体 A の濃度は 100~800、特に 600~800 の範囲である。

重合体 A を式 I A の单量体 60~95 モル%、式 I B の单量体又は式 I C 及び式 II の单量体 10~40 モル%、式 I 及び II 又は式 II の单量

体0～30モル%から製造するのが特に有利である。

重合体水溶液PLの製造は、重合体Pを水に溶かすか又は既に配載したようすそれ自体は不溶性であるか又は完全には可溶性でない重合体・Pの前駆物質・を加水分解することによつて行われる。後者の場合には一般に、製造から<25モル%の親水性单量体を含有するような重合体が該当する。

有利には不溶性又は完全には可溶性でない重合体VPをアルカリ類、特にNaOH、KOH又はアンモニア水を一般に25～70%アルカリ溶液を用いて温度20℃～220℃で加水分解する。沸点より上の温度では圧力釜中で一般に15～20atüの圧で加熱する。反応時間は使用されるアルカリ類の特性と強度及び温度により、一般に5～24時間の範囲である。引続き凹を取、有利には柱型に認溶性の酸、特に有機酸例えば硫酸、酢酸又はジカルボン酸、例えば硫酸、マロン酸、グルタル酸、特にアシピン酸

前記の单量体のラジカル重合は、自体公知である〔例えばH.ラウフ・ブンチガム(Rauch-Puntigam)、Th.フェルケル(Völker)、・アクリル・ウント・メタクリルフェルビンドゥンゲン(Acryl-und Methacrylverbindungen)、スプリングル・フェルラーク(Springer-Verlag)1967; ホウベン・ウエイル(Houben-Weyl), 第4版、第XV/1巻、マクロモレクラーレ・シニトフエ(Makromolekulare Stoffe)、1部、1010～1078頁、ゲオルグ・ティーメ・フェルラーク(Georg Thieme Verlag)1961参照〕。式IA、IB及びIC又は式Iの親水性单量体が該当する場合には、例えば水溶液中で有利には水溶性開始剤、例えば $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $H_2O_2-Pb_2(SO_4)_2 \times 5H_2O$ 等の添加下に重合させることができる。開始剤の濃度は一般に单量体に対して0.01～20重量%である。单量体の濃度はしばしば30重量%より下、例えば10～25重量%(脱パツチに対する)である。しかしこれより高くしてもよい。前記の式IA～

及び/又は琥珀酸を用いて、2.5～7.5有利には3～7の間の値に調整する。酸性にするために低分子量の酸の代りに重合体の酸、例えばアクリル酸又はメタクリル酸の重合体を使用することもできる。加水分解法及び酸性化は西ドイツ特許(DE-A)第3248485号明細書により実施することができる。

重合体Pの製造

所望の構造の重合体Pの製造は、前記のように单量体IA、IB及びIC並びに場合によりI、II及びIIIをラジカル重合することによつて行うか又は重合体VPの加水分解による分解(前記参照)により行うことができる。有機結合中のテオ基少なくとも1個を有する成分の本発明により所望の方法(a)による含量の調整は、自体公知の方法で全单量体を、式Vのメルカプト化合物の单量体に対して少なくとも5、有利には10、特に20重量%及び60重量%までの存在で、ラジカル重合することによつて行う。

IC及びIの水溶性单量体、特に(メタ)クリルアミド及び(メタ)クリル酸用に、いわゆる逆懸濁重合(die umgekehrte Suspensionspolymerisation)を有利に使用することもでき、この重合では单量体の濃水溶液、例えば油相、有利には炭化水素中の10～60重量%溶液を乳化し、水溶性開始剤を用いて重合する。

分散剤としては、特に「表面活性剤」例えばアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属スルホン酸塩及びアルカリ土類金属硫酸塩、及び水酸化アルミニウム、親水基を有する重合体例えば炭水化物、例えば淀粉及びセルロース誘導体、蛋白質化合物、例えばゼラチン、水溶性合成高分子重合体例えばポリ酢酸ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリルアミド及び/又は種々の溶解度の重合体単位を有するプロック-又はグラフト共重合体が挙げられる〔西ドイツ特許(DE-A)第1081228号明細書、米国特許(US-A)第3767629号明細書、西ドイツ特許(DE-A)第2009218

号明細書]。多くの場合水相に対して0.5～約5重量%を使用するにすぎない。反応器としては一般に、場合によつては下から作動する羽根式攪拌機を有する、不連続性反応釜を使用する。

その他の重合方法、例えは溶液重合を使用する場合には、その他の助触媒、例えはアゾ開始剤(アゾイソ酪酸ニトリル)又は過酸化物(ジ-セチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド)を0.01～10重量%の量で使用してもよい(ラウフ-ブンチガム前記引用文中参照)。

多くの場合に有機結合中のテオ基を有する(成分自体として)成分の担体(*Überträger*)としては有利には式V:



(式中、R₇は炭素原子2～24個、特に2～18個、更に特に2～12個を有する場合により分枝しており、場合により環状のアルキル基(その際アルキル基はヒドロキシ置換されていてよい)(式VAの化合物)又は基-(CH₂)_n-NR'₃R''₄(式中R'₃及びR''₄はR₅及びR₆

エル(Mitchell)その他ラバーエイジ(Rubber Age)(N.Y.)62巻、56頁(1947)]、特にヒドロキシ置換されたアルキルメルカプタン例えは2-メルカプトエタノール及び不溶性メルカプタン[米国特許(US-A)第2974123号明細書]が挙げられ、式VBの代表例としては例えはβ-(ジ-α-アミルアミノ)エチルメルカプタン[米国特許(US-A)第2,620,328号明細書]が挙げられる。式VCの代表例としてはメルカプトモノ-及びジカルボン酸、例えはメルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプト琥珀酸及びその脂肪族D₁-C₆アルコールとのエーテルが特に挙げられる。

式VのSH基を有する多数の化合物を同時に使用することもできる。方法(b)の場合の本発明によるアクリレート糊剤の含量を、式VAの化合物で重合調整剤としての作用のために一般的な濃度範囲より著しく上である。いわゆる破壊調整剤の濃度は一般に単量体に対して0.05～

と同じものを表し、nは2～6を表す)(式VBの化合物)又は基-R₈-COOR₉(式中R₈は場合により分枝しており、場合によりその他のCOOR₉基で置換された炭素原子2～6個を有するアルキル基を表し、その際-SHは第一、第二又は第三炭素原子と結合していて良く、R₉は水素又は炭素原子1～6個を有するアルキル基を表す)(式VCの化合物)を表す]のメルカプト化合物が挙げられる。

式VAの化合物の代表例としては、例えはニ-アルキルチオール、例えはニ-ブチルメルカプタン、ニ-アミルメルカプタン、ニ-ドデシルメルカプタン、ロロール(LOROL)[®]型から成るメルカプタン、ニ-テトラデシルメルカプタン、ニ-オクタデシルメルカプタン、更に第三脂肪族メルカプタン例えはセ-ブチルメルカプタン、セ-メンタンチオール[米国特許(US-A)第2,535,557号明細書]、セ-ドデシルメルカプタン、セ-テトラデシルメルカプタン、セ-ヘキサデシルメルカプタン[G.R.ミツシ

2(最高5)重量%の範囲である。

方法(b)による本発明のアクリレート糊剤ではアクリレート糊剤Vの硫黄含量は処理水溶液中の重合体に対して少なくとも7、有利には14重量%までである(すなわち多くの場合に、場合によりその他の糊製剤、例えはアルミニウム化合物の添加下にクロムを添加した重合体錠化合物の形の水性媒体中に存在する重合体Pに対して)。本発明の特に有利な態様では、有機結合のSH基少なくとも1個を有する成分を式Vの化合物として完全には又は部分的に重合体Pの重合で使用する。特に式VAの化合物は前記のように多かれ少なかれ卓越した調整剤特性を有し、重合において分子量の調整に役立つ(ホウベン-ウエイル前記引用文第XII/1巻、320～324頁参照)。従つてこの化合物は自体公知の方法で(製造参考)例えはペルオキシ化合物の種類、特に水溶性ペルオキシ化合物、過酸化物及びアゾ化合物と共に重合で使用することができる。

アクリレート鞣剤の製造

クロム鞣剤として先ず自体公知のクロム鞣剤(公知技術参照)、すなわち公知のようにイン・ポリ塩基に結合する三価クロムの塩を使用する。これは、主として、一般に市販製品として既に塩基性に調整してある、二酸化硫黄又はその他の(有機)還元剤を用いる重クロム酸ナトリウムの還元によつて一般に得られる硫酸クロム(II)を基礎とする粉末状のクロム鞣剤又は高濃度のクロムアルカリ溶液である。〔ウルマンス・エンシクロペディー・デル・テヒニツシエン・ヒエミー(Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie) 4 版、9巻、615頁及び16巻、146頁; F. スターテル(Stather) ゲルベライヒエミー・ウント・ゲル・ベライテクノロジー(Gerbereichemie und Gerbereitechnologie) アカデミーフエルラーク(Akademie-Verlag), ベルリン 1967, 402~439頁参照〕。

クロム塩又はクロム処理液の塩基度、すなわ

希釈後の重合体 P の濃度の標準値は、重合体 P 約 1 重量部を水 1.5~2.5 重量部に溶かすこととされている。このためにクロム鞣剤に、有利には徐々に、例えば常に搅拌することによつて良好に混合しながら、添加する。その際鞣剤は、錯形成下に溶解する。引続き有利には更にしばらくの間、例えば 2~3 時間更に搅拌し、短時間、例えば 1.5~3.0 分間約 7.0~8.0 °C に加熱し、冷却させる。

製造時から KP-SH、例えばロードブシルメルカプタン約 1.0~6.0 重量% の含量を有する、分子量範囲 3.00~2.000 のアクリル酸エチル約 1.0 重量% を有する共重合体又はポリアクリル酸、ポリメタクリル酸の使用が特に有利である。

鞣剤の使用

本発明によるテオ基含有クロム・ポリアクリレート鞣剤を使用する際は、有利には濃厚処理液で操作する(2.0~4.0 %)。使用は、前駆・又は主クロム鞣剤を添加した短時間後に行う。

ち塩又は溶液中で 0 日基と結合しているクロムの量の量単位は、特に 3.3~5.8 % までである。

「クロム・不溶・法(Chrom-Ungelöst-Verfahren)」で使用されるクロム鞣剤が挙げられる。

市販の鞣用のクロム製品としては、製品バイクロム(BAYCHROM)[®] [バイエル(Bayer) AG]、クロメタン(CHROMETAN)[®] [ブリティッシュ・クロム&ケミカルズ(British Chrome & Chemicals)]、クロミタン(CHROMITAN)[®] (BASF)、クロモザール(CHROMOSAL)[®] (バイエル AG)、サルクロモ(SALCHROMO)[®] [ストッパニ(Stoppani)、イタリー] が挙げられる。特に酸化クロム 2.6 % 及び塩基度 3.3 % を有する市販の鞣剤の使用が挙げられる。使用される量はクロムと単位 g の所要液加比による。

重合体 P は、一例えは比較的濃縮された水溶液の形で - 1.0~6.0 重量%、標準値約 4.0 重量% の範囲で、又は固体の形で使用し、水で溶かすか又は希釈する。

[Bibliothek d. Leders, Hrsq.H. ヘルフエルド(Herfeld)、3巻、175頁以降、ウムシヤウ・フェルラーク(Umschau-Verlag) フランクフルト]。

前鞣型

クロムポリアクリレート鞣剤を直接浸漬に、塩-及び酸濃加後、又は浸漬後に前鞣型のために使用することができる。

浸漬に食塩及び常用の酸、有利には硫酸/硫酸を有利にはこの順序で添加する(F. シュターテル前記引用文中 4.2.3~4.2.4 頁参照)。浸漬時間は平均して 1~2 時間である。

こうして前鞣型した革を割り落とし(spalten)し、削り落した(rälsen)革の種類に応じてクロム鞣剤、合成タンニン剤又は植物タンニン鞣剤又はこれらの組合せを用いて鞣製することができる。

鞣型

クロムポリアクリレート鞣剤の製造で付加的にナマスキング作用を有するモノ-又はジカ

ルポン酸を使用すると、非常に高度にマスキングされた鞣剤が得られる。

高度にマスキングされたクロムポリアクリレート鞣剤を使用する場合には、鞣剤の間にpH 4.0～4.3に中和するのが有利である。これは例えば高塩基性の、自己中和性のクロム鞣剤と一緒に使用することによつてか又は酸化マグネシウム又は $MgCO_3/CaCO_3$ （ドロマイド）を添加することによつて行うことができる。鞣剤は慣例のように例えば常用の種類の浸酸に次いで行われる〔例えばア. シュテーテル前記引用文423～424頁参照〕。有利には、市販の33%塩基性クロム鞣剤による前処理の後にクロムポリアクリレート鞣剤を主鞣剤で塩基化剤と一緒に使用する。

鞣剤時間は慣例のように皮の種類及び起原により一定の範囲内である。

例えば牛生皮〔割り厚さ（Spaltstärke）約2.0～3.5mm〕では約6時間から1昼夜と考えられる。その際掻動するのが有利である。温度

色するために特に有利に使用される。同様に非常に美しい色の均等性も観察される。硫黄不含のクロムポリアクリレートに比較して、相応する硫黄含有の化合物は、クロム鞣剤の沈殿を生じることなしに、中和してより高い最終値にすることができる。より高い中和pH値は、更に処理液に対してより高いクロム鞣剤の消費（Aussehrung）を有する。更に硫黄含有のクロムポリアクリレート鞣剤を用いる様で革のより充実した触感が得られる。

次に本発明を実施例につき詳説する。限界粘度（η/η₀）の測定はIZOD 1628～6により行い、造元粘度はDIN 1342による。

例

使用例1

割り厚さ2.0mmの、脱灰され、酵解された牛生皮100kgを下記のように処理する：

器具革：

浸酸：

20.0%の水、温度23℃

は室温より上、例えば38～40℃であるのが有利である。

有利な作用

硫黄含量7～20重量%（重合体に対する）を有する重合体を導体としてクロムポリアクリレート鞣剤を使用することが特に有利である。有利には重合体η₀は200～1500の範囲の分子量を有する。

この重合体η₀を用いて特に、同じ分子量範囲の硫黄不含の重合体とは反対に室温（約25℃）で少なくとも8週間以上貯蔵する場合に硬化してゼラチン様の塊にならない液体調整物を製造することができる。

意想外にも比較的高い硫黄含量を有するクロムポリアクリレート鞣剤で臭気発生が減少されるか又は排除されることが確認された。硫黄含有のクロムポリアクリレート鞣剤は硫黄不含のクロムポリアクリレート鞣剤と反対に非常に均一な淡青色の染色を有するウエット・ブルーを生じ、このウエット・ブルーはバステル色に染

5.0%の食塩水、10～15分間掻動

0.7%の硫酸、10分間掻動

0.5%の硫酸、90分間掻動

プロムクレゾールグリーンを塗る：90%黄色

処理液のpH 2.8～3.0

クロム鞣：

3.2%のクロム鞣剤（Cr₂O₃ 26%、塩基度33%）

（例えばクロモザールB^①、バイエルAG）

60分間掻動、処理液のpH 3～3.3

2.8%クロムポリアクリレート鞣剤、5～6%Ba'（Cr₂O₃ 含量7.2%、ポリアクリレートの分子量1200～1300；Cr : COOH比1:1.6、生成物と同じ、硫黄含量：7.7重量%）

0.5%酸化マグネシウム

1夜又は6時間掻動、

温度38～40℃、処理液の最終pH：4.0～4.2。

1. 酸化クロム供給： 1.0 %
2. 草中の Cr_2O_3 含量： 4.6 %
3. 残処理中の Cr_2O_3 含量（処理液の 25 %）
： 0.78 g / l
4. 収縮温度 98 °C

ウエット・ブルー中のクロム分散は均一である。

ウエット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン及び／又は植物タンニン鞣剤を用いて後鞣製し、染色し、加脂する。

得られる革は常用のクロム鞣製法 (Cr_2O_3 供給 1.9 %) で製造したようなものに比べてより填充性及び硬質面性 (festnarbig) である。更にクラスト (crust) 草の鉄面光沢及び染色均一性を強調すべきである。使用例 3 の革に比べて、この革はより高度の硬質面性を示すが、柔軟性は少し劣る。

比較値：（常用の鞣製法）

酸化クロム：革： 4.4 %

残処理液（処理液の 20 %）： 6.1 g / l

～1300、生成物 1 と同じ、or : COOH 比は 1 : 1.6、硫黄含量： 7.7 重量 %

0.5 % の酸化マグネシウム

1夜又は 6 時間振動、温度 40 °C

最終出値： 4.0

酸化クロム：革： 4.5 %

残処理液（処理液の 25 %）： 0.678 g / l

酸化クロム供給： 1.3 %

収縮温度： 100 °C

ウエット・ブルー中のクロム分散は均一である。

ウエット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン剤及び／又は植物タンニン鞣剤を用いて後鞣製し、染色し、加脂する。完成したクラスト革は均一な染色を示す。この革は填充性であり、硬質面性である。使用例 4 の革に比してこの革は改良された硬質面性を有し、多少の填充性及び染色均一性を有する。

使用例 3

割り厚さ 1.8 ~ 2 mm の、脱灰され、酵解され

酸化クロム供給： 2 %

使用例 2

割り厚さ 3.5 mm の脱灰され、酵解された牛生皮 100 kg を下記のように処理する：

靴の上革

浸漬：

25.0 % の水、温度 33 °C

5.0 % の食塩水、15 分間振動

0.7 % の硫酸、10 分間振動

0.5 % の硫酸、60 分間振動

プロムクレザールグリーンを塗る： 9.0 % 黄色、

処理液の出： 2.8 ~ 3.0

クロム鞣製：

1.15 % のクロム鞣剤 (Cr_2O_3 2.6 %、塩基度 33 %)

(例えばクロモザール B®、バイエル AG)

60 分間振動、処理液の出： 3 ~ 3.3

3.5 % のクロムポリアクリレート鞣剤 (Cr_2O_3 7.2 %、ポリアクリレートの分子量 1200)

牛生皮 100 kg を下記のように処理する：

家具革：

浸漬：

25.0 % の水、温度 23 °C

5.0 % の食塩

15 分間振動、5.6 °Bé

+ 0.7 % の硫酸、8.5 % (1 : 5)、

10 分間振動

+ 0.5 % の濃硫酸 (1 : 10)

60 分間振動、出 2.8 ~ 3

クロム鞣製：

+ 3.2 % のクロム鞣剤 (塩基度 33 %)

(例えばクロモザール B®、バイエル AG)

60 分間振動、出 3.0 ~ 3.3

+ 2.8 % のクロムポリアクリレート鞣剤 (酸化クロム 7.2 %、分子量 1200 ~ 1300、生成物 2 と同じ)、or : COOH 比 1 : 0.4、ポリアクリレートの硫黄含量 7.7 重量 %

+ 0.5 % の酸化マグネシウム

1夜又は 6 時間振動、温度 40 °C

最終pH: 4.0 ~ 4.2
 酸化クロム供給: 1.0 %
 酸化クロム: 草: 4.0 %
 残処理液: 0.87 g/l
 収縮温度: < 10.0 °C
 ウエット・ブルー中のクロム分散は均一である。

ウエット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン剤及び/又は植物タンニン剤で鞣し、染色し、加脂する。完成した革は非常に柔軟であり、均一に染色されている。同時にこの革は美しい鏡面光沢を示す。しかし例1の革に比べて充実さ及び硬鏡面性はとぼしい。
使用例4

割り厚さ 3.5 mm の、脱解され、酵解された牛生皮 100 kg を下記のようにして処理する:

靴上革:

浸酸:

25.0 % の水、温度 23 °C
 5.0 % の食塩、10 ~ 15 分間振動

温度 40 °C

最終pH値: 4.0 ~ 4.2
 酸化クロム: 草: 3.9 %
 残処理液(処理液の 25 %): 1.5 g/l
 酸化クロム供給: 1.3 %
 収縮温度: 98 °C

ウエット・ブルーのクロム分散は、使用例2におけるよりも均一ではない。

ウエット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン剤及び/又は植物タンニン剤を用いて鞣し、染色し、加脂する。得られる革は柔軟であり、より強く染色しているが、触感がなく、使用例2の革に比べて鏡面性が乏しい。

使用例5

実施方法は使用例2と同じである。
 クロムポリアクリレート剤 3.7 % を使用 (Cr₂O₃ 7.2 %、Cr: COOH 比 1 : 3.8、ポリアクリレートの分子量 1200 ~ 1300、ポリアクリレートの硫黄含量 7.7 %、生成物

0.7 % の硫酸、10 分間振動
 0.5 % の硫酸、60 分間振動
 プロムクレゾールクリーンを塗る: 90 % 黄色
 処理液のpH: 2.8 ~ 3.2
 3.7 % のクロムポリアクリレート剤 (Cr₂O₃ 7.2 %、ポリアクリレートの分子量 1200 ~ 1300、生成物 2 と同じ、Cr: COOH 比 1 : 0.4) 60 分間振動、
 ポリアクリレートの硫黄含量 7.7 %、
クロム剤型:
 1.15 % のクロム剤 (塩基度 33 %、Cr₂O₃ 26 %、例えばクロモザール B[®]、ペイエル AG)
 60 分間振動、処理液のpH: 3.2
 3.2 % のクロム剤 (塩基度 67 %、Cr₂O₃ 21 %、例えばペイクロム A[®]、ペイエル AG)
 0.35 % の酸化マグネシウム
 1夜又は6時間振動

3 と同じ)。

分析データ:

革の Cr₂O₃ 含量: 4.1 %
 残処理液(25 %) 中の Cr₂O₃ 含量: 0.78 g/l
 収縮温度: 97 °C
 酸化クロム供給: 1.3 %

革は硬鏡面性であり、均一に染色されているが、例2の革に比べて柔軟性及び填充性にとぼしく、染色変化がある(例えば青色から緑褐色への色調変化)。(ウエット・ブルー断面でのクロムの不均一な分散、強すぎる収斂剤に基づく鏡面及び肉面のクロムの過負荷及びそれにによる拡散の悪化)。同時に鏡面緊張(Narbengzug)の傾向が確認された。

使用例6

実施方法は使用例4と同じである。
 クロムポリアクリレート剤 (Cr₂O₃ 7.2 %、Cr: COOH 比 1 : 3.8、ポリアクリレートの分子量 1200 ~ 1300、生成物 3 と同じ) 3.7 % を使用。

分析データ：

革中の Cr_2O_3 含量：3.7%残処理液(25%)中の Cr_2O_3 含量：1.8 g/l

取締温度：94°C

酸化クロム供給： Cr_2O_3 1.3%

得られる革は使用例5の革より柔軟であり充実しており、染色変化も僅かである。しかし使用例2の革の全体の特性(即ち柔軟性、塗充性及び染色)には及ばない。

使用例7

実施方法は使用例4と同じである。

クロムポリアクリレート様剤 [Cr_2O_3 3.4%、 $\text{Cr} : \text{COOH}$ 比 1:2.2; アクリレート共重合体(アクリル酸90%、アクリル酸エチル10%)の分子量2100、生成物4と同じ] 3.7%を使用。

分析データ：

酸化クロム供給 Cr_2O_3 1.2%

革の酸化クロム：4.1%

残処理液(25%)中の酸化クロム：0.38 g/l

低分子量のポリアクリル酸生成物PIA(40%の浴液；分子量=1250)80g及び水644gにクロム様剤(酸化クロム26%、塩基度3.3%)276gを加え、生成物1で記載したように更に更に処理する。

分析データ：出純粹：1.59

 $\text{pH}(10\%)$ ：2.50 Cr_2O_3 含量：7.2% $\text{Cr} : \text{COOH}$ 比：1:0.4

生成物3

低分子量のポリアクリル酸生成物PIA(40%浴液、分子量=1250)1kgにクロム様剤(酸化クロム26%、塩基度3.3%)380gを加え、生成物1と同様に更に更に処理する。

分析データ：出純粹：0.95

 $\text{pH}(10\%)$ ：1.95 Cr_2O_3 含量：7.2% $\text{Cr} : \text{COOH}$ 比：1:3.82

生成物4：

共重合体(アクリル酸90%、アクリル酸エ

取締温度：94°C

ウエント・ブルー中のクロム分散は不均一である(鉄面及び内面でクロムが多い)。得られる革は均一に染色されており、硬鉄面性である。しかし使用例4の革に比べて柔軟性が僅かである。染色の変化は確認されない。

クロムポリアクリレート様剤の製造

生成物1：低分子量のクロムポリアクリレート

低分子量のポリアクリル酸生成物PIA(40%の浴液；分子量=1250)328g及び水396gに絶えず搅拌しながら徐々にクロム様剤(酸化クロム26%、塩基度3.3%)276gを加える。全部のクロム様剤が錯形成下に溶解した後、更に2~3時間搅拌し、半時間70~80°Cに加熱し、冷却する。

分析データ： $\text{pH}(10\%)$ ：1.93 pH (純粹)：1.00 Cr_2O_3 含量：7.2% $\text{Cr} : \text{COOH}$ 比：1:1.6

生成物2：

テル10%、40重量%、分子量2100、直合法は生成物PIAと同じ)1kgにクロム様剤(酸化クロム26%、塩基度3.3%)150gを加え、2時間搅拌し、15分間70°Cに加熱する。

分析データ： pH (純粹)：0.82 $\text{pH}(10\%)$ ：1.84 Cr_2O_3 含量：3.4% $\text{Cr} : \text{COOH}$ 比：1:2.2

生成物5：

生成物1を参照にして行うが、硫酸不含のポリアクリル酸生成物PIAを使用する(製造指針参照)。

生成物6：

生成物2と同様に製造するが、分子量500及び直合法の硫酸含量の14重量%である硫酸含量を有するポリアクリル酸(生成物PIA)を使用する。

生成物7：

生成物2を参照にして行うが、アクリル酸

80%及びヒドロキシエチルアクリレート20%から成る共重合体(生成物P1aの重合法と同様に共重合体を製造)を使用する。

生成物P1a:

分子量1200を有する低分子量のポリアクリル酸の2工程酸化還元パッチ法での製造

第1工程の全パッチ(H₂O 7.49kg、アクリル酸2.33kg、メルカプトエタノール466g及び1%のFeSO₄溶液23g)を反応容器に前以つて挿入し、室温でペルヒドロール(30%H₂O₂)585gの添加により開始する。その際温度は80℃に上升する。最高温度を超えた後、35℃に冷却し、第2工程の全パッチ(アクリル酸2.33kg及びメルカプトエタノール466g)を添加し、再びペルヒドロール585gの添加により開始する。温度は85℃に上升する。最高温度に達した後なお1時間攪拌し、引続き冷却する。

重合体は由1.5、固体含量40%、粘度<110mPa.s、η_{spes}/o < 5ml/gを有

ブルクフイルド粘度計で測定した粘度は43.0%である。_η_{spes}(dl/g Viskosität) 31 mPa.s 及びメタノール中の(ウベロード粘度計で測定した粘度) Bta 4.8 ml/gが判明した。由値は1である。

生成物P1c:

3段階の酸化還元パッチでの溶液重合体(分子量約500~600)としての極めて低分子量のアクリル酸の製造

馬蹄羽根攪拌機、温度計及び冷却器を具備した内容2lのゲイツトシン・ボットに脱塩水600g、アクリル酸133.3g、メルカプトエタノール46.6g及びペルヒドロール(30%の過酸化水素溶液)58.3gを前以つて挿入し、1%の硫酸鉄(IV)溶液1gを用いて開始する。直ちに温度は90℃まで上升し、次いで直ちに再び降下する。約30分後にパッチを35℃に冷却する。これにアクリル酸133.3g及びメルカプトエタノール46.6gを添加し、ペルヒドロール58.3gを用いて第2工程を開始する。第1工程と同様に温度は著しく上升する。約30分後に約35℃に冷却する。その後アクリ

する。

生成物P1b:

調整剤を用いない低分子量のアクリル酸の製造法

馬蹄羽根攪拌機、温度計及び冷却器を具備した内容2lのゲイツトシン・ボット(Wittschentops)に脱塩水550gを前以つて挿入し、攪拌下に(約100 rpm) 81℃に加熱する。この温度に達したら単量体供給を開始する。これは、前以つて脱塩水100gに溶かしたアクリル酸400g及びペルオキシ硫酸アンモニウム80gから成る。供給漏斗から連続的に2時間添加し、その際開始直後に97℃までの著しい温度上升がおこる。供給してから1時間後、脱塩水100gに溶解したペルオキシ硫酸アンモニウム80gを反応混合物に添加する。その際温度上昇は全く観察されない。供給後パッチをなお2時間80℃で攪拌し、次いで冷却し、濾過し、注入する。

重合体は僅かに混濁しており無色である。固

ル酸133.3g及びメルカプトエタノール46.6gから成る第3工程パッチを添加し、ペルヒドロール58.3gを用いて開始する。

全重合時間の間、約110 rpmで攪拌する。冷却時間後、僅かに混濁した無色の沈殿を濾過する。固体含量は41.0%である。メタノール中のBta 3.3 ml/gが確認された。由値は1.5である。

使用例8

実施方法は使用例2と同じである。Cr₂O₃ 7.2%、Cr : CrO₄ 1 : 1.35のクロムポリアクリレート株剤3.5%を使用する。アクリレート共重合体(アクリル酸80%、ヒドロキシエチルアクリレート20%)の分子量: 1000~1300、生成物7と同じ; 共重合体の硫黄含量7.7%。

分析データ:

酸化クロム: 苯: 4.2%

残処理液(処理液の25%): 1.15g/l

クロムオキシドアクリレート: 1.3%

収縮温度：100℃

得られる革は使用例2の革に比して若干充実しており、柔軟性は乏しい。

使用例9

実施方法は使用例2と同じである。

クロムポリアクリレート様剤（酸化クロム7.2%、cr : COOH 1 : 1.65、硫酸不含のアクリレート共重合体の分子量1000～1300、生成物5と同じ）3.5%を使用。

分析データ：

酸化クロム：革 4.5%

残処理液（処理液の25%）：0.988/6

クロムオキシドアクリレート：1.3%

得られるウエント・ブルーは使用例2のウエント・ブルーより暗青色の色を有する。得られる革は使用例2の革より均一な染色性が乏しい。

使用例10

実施方法は使用例2と同じである。

クロムポリアクリレート様剤（酸化クロム7.2%、cr : COOH 比 1 : 1.6、アクリレート

共重合体の分子量500～600、重合体の乾燥重量に対する硫酸含量14%、生成物6と同じ）3.5%を使用。

分析データ：

酸化クロム：革 4.55%

残処理液：0.68/6

クロムオキシドアクリレート含量：1.3%

得られる革は良好な充実さ、柔軟性及び非常に均一な染色により卓越している。

代理人弁理士矢野敏雄



第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	厅内整理番号
C 08 F 20/04	MLW	8620-4J

⑥発明者 チルマン・テーガー ドイツ連邦共和国ゼーハイム・ユーゲンハイム・ブレスラウアー・シュトラーセ 35

⑥発明者 ゲルトルート・ヴィック ドイツ連邦共和国ダルムシュタット12・アウミューレンヴェーク 36

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.